

ROLAND MAYER und HORST HARTMANN¹⁾Schwefelheterocyclen und Vorstufen, XXXVIII²⁾**Reaktionsweise des Trimethylentrithions
(4.5-Dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiolthions-(3))
und seiner Salze**

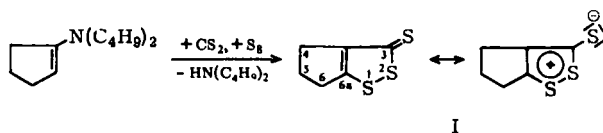
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden
(Eingegangen am 5. Februar 1964)

Die *S*-Alkyl- und *S*-Acyl-1.2-dithioliumsals II des Trimethylentrithions (I) sind nur unter besonderen Bedingungen darstellbar und unterliegen einer Selbstkondensation. Die 6a-ständige Methylengruppe (C-6) in I und vor allem in II ist demzufolge aktiv und kondensiert auch mit Aldehyden zu cyanartigen Farbstoffen. — II gibt mit nucleophilen Agenzien eine neuartige Ringspaltung, bei der unter Schwefeleliminierung Derivate der Cyclopentanon-(2)-dithiocarbonsäure entstehen.

Unser Arbeitskreis konnte kürzlich eine neuartige, ergiebige und sehr einfache Synthese der Trithione (1.2-Dithiol-thione-(3)) entwickeln³⁾, nach der in einer einstufigen Reaktion auch die bisher nur schwierig zugänglichen⁴⁾ Monoalkyl- und Dialkyl-trithione sowie Tri-, Tetra- und Pentamethylentrithion in beliebigen Mengen anfallen. Auch für das Grundtrithion veröffentlichten wir soeben ein präparatives Darstellungsverfahren⁵⁾.

Dadurch wird es möglich, diese im Gegensatz zu den arylsubstituierten Typen⁶⁾ bisher nur spärlich untersuchten Trithione eingehender zu bearbeiten.

Wir berichten zunächst über einige Reaktionen des aus Dibutylamino-cyclopenten mit CS₂ und Schwefel in 60-proz. Ausb. zugänglichen Trimethylentrithions (I)⁷⁾, das



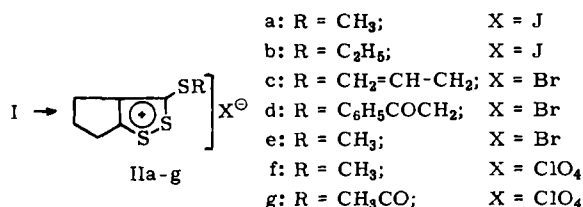
- 1) Teilweise aus der noch nicht abgeschlossenen Dissertat., Techn. Univ. Dresden.
- 2) XXXVII. Mitteil. (nicht als solche gekennzeichnet): R. MAYER, B. GEBHARDT, J. FABIAN und A. K. MÜLLER, *Angew. Chem.* **76**, 143 [1964]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 134 [1964].
- 3) J. FABIAN, K. GEWALD und R. MAYER, *Angew. Chem.* **75**, 90 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 45 [1963]; R. MAYER, P. WITTIG, J. FABIAN und R. HEITMÜLLER, *Chem. Ber.* **97**, 654 [1964]; vgl. R. MAYER und J. JENTZSCH, *J. prakt. Chem.* [4] **23**, 113 [1964].
- 4) F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH und R. EMMOTT, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 292; vgl. F. WESSELY und A. SIEGEL, *Mh. Chem.* **82**, 607 [1951].
- 5) J. FAUST und R. MAYER, *J. prakt. Chem. im Druck*; vgl. R. MAYER und U. KUBASCH, *Angew. Chem.* **73**, 220 [1961].
- 6) A. LÜTTRINGHAUS, E. FUTTERER und H. PRINZBACH, *Tetrahedron Letters [London]* **19**, 1209 [1963]; s. auch vorhergehende Mitteil. dieses Arbeitskreises; H. QUINIOU und N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 1171, und vorhergehende Arbeiten.
- 7) N. LOZAC'H und L. LEGRAND, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **234**, 1291 [1952]; U. SCHMIDT, A. LÜTTRINGHAUS und H. TREFZGER, *Liebigs Ann. Chem.* **631**, 129 [1960]; O. GAUDIN, *Franz. Pat.* 1052014, ref. C. A. **53**, 14123 h [1959]; s. auch M. FRÖDE, *Diplomarb. Techn. Univ. Dresden* 1961 und l. c.³⁾ sowie die dort zitierte Literatur.

infolge der aktivierten Methylengruppe (C-6) in 6a-Stellung und des ankondensierten 5-Ringes Besonderheiten aufweist.

EINWIRKUNG ELEKTROPHILER REAGENZIEN

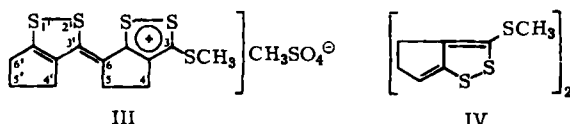
Wie die meisten Trithione zeigt auch I eine Tendenz zur Ausbildung des pseudoaromatischen 1.2-Dithioliumkations und ist mesomeriestabilisiert. Diese Aromatisierungstendenz der Trithione bedingt aber neben dem hohen Dipolmoment⁸⁾ eine gesteigerte Reaktivität des Thion-Schwefels gegenüber elektrophilen Partnern⁹⁾. Mit genügend reaktionsfähigen Alkylierungsmitteln bilden sich daher bekanntlich stabile 3-Alkylmercapto-1.2-dithioliumsals¹⁰⁾.

Es war zunächst überraschend, daß sich I nur unter besonderen Bedingungen in die entsprechenden Dithioliumsals II überführen ließ.



Die kristallinen Sals II a-f entstehen aus I nur dann, wenn man das Trithion in der Kälte mit überschüssigem Alkylierungsmittel umsetzt oder in Chloroform als Lösungsmittel arbeitet. Die Methylierung mit Dimethylsulfat ist durch kurzes Erwärmen der Komponenten in Eisessig möglich.

Arbeitet man, wie normalerweise üblich, bei erhöhten Temperaturen in polaren Lösungsmitteln, so entstehen statt II tieffarbige und weitgehend unlösliche Produkte. Zwar bildet sich auch hier intermediär das Dithioliumsals II, doch kondensiert dieses unter den Arbeitsbedingungen infolge seiner leicht nucleophil substituierbaren Alkylmercaptogruppe mit der 6a-ständigen aktiven Methylengruppe (C-6) eines weiteren Moleküls. Dieser Effekt tritt bei allen Trithionen auf, die in 6a-Stellung eine Methyl- oder Methylengruppe enthalten; unter geeigneten Bedingungen kann man auch zu einem definierten (dimeren) Selbstkondensationsprodukt gelangen. Die Selbstkondensation von II a erfolgt in der Hitze bereits in Eisessig (vgl. dazu l. c.¹¹⁾) zu dem Cyaninfarbstoff III (Ausb. 20–30% d. Th.).



8) A. LÜTTRINGHAUS und J. GROHMANN, Z. Naturforsch. **10b**, 365 [1955].

9) R. ZAHRADNÍK und J. KOUTECKÝ, Tetrahedron Letters [London] **18**, 632 [1961]; R. ZAHRADNÍK und J. KOUTECKÝ, Collect. czechoslov. chem. Commun. **28**, 1117 [1963]; G. BERGSON, Ark. Kemi **19**, 181 [1962].

10) Vgl. schon B. BÖTTCHER und A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 [1947].

11) A. LÜTTRINGHAUS und U. SCHMIDT, Chemiker-Ztg. **77**, 135 [1953]; U. SCHMIDT, R. SCHEURING und A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. **630**, 116 [1960].

Übergießt man IIa bei Raumtemperatur mit einem tertiären Amin, wie Pyridin, und rührt den Ansatz nach einigen Stdn. in kalte, konzentrierte Salzsäure ein, so kristallisiert in 25-proz. Ausb. eine rote Verbindung der Struktur IV.

Diese Kondensationsreaktionen sind ein Sonderfall des allgemeinen Synthesprinzips für Cyaninfarbstoffe, bei dem eine Verbindung mit aktivierter Methylengruppe mit einem Partner kondensiert, der einen leicht abspaltbaren Rest enthält¹²⁾. Dies ist auch in der Pyronreihe gegeben und vereinzelt beobachtet worden¹³⁾. Die Trithione sind mit den Dithiopyronen isoelektronisch und von diesen (offensichtlich nicht nur formal) durch Ersatz einer C=C-Doppelbindung durch ein S-Atom abgeleitet. Beim Vergleich des Grundtrithions mit dem Dithio- α -pyron hatten wir schon auf weitgehende Parallelen¹⁴⁾ hingewiesen.

Erwähnenswert erscheint uns die Beobachtung, daß bei allen basenkatalysierten Folgereaktionen des Dithioliumsalses II in mehr oder weniger großem Maße die Selbstkondensation zu IV eintritt. So gelingt es beispielsweise nicht, die aktive Methylengruppe in IIa in Gegenwart tertiärer Amine mit Isocyanaten, Säurechloriden oder Säureanhydriden umzusetzen, da unter den erforderlichen Bedingungen vorher II zu dem Dimeren IV reagiert.

Die Salze des von uns in diesem Zusammenhang ebenfalls untersuchten Tetramethylentriions sind dagegen wesentlich schwieriger und nur bei Gegenwart basischer Katalysatoren zu kondensieren. Dieses 6-Ring-Trithion unterscheidet sich auch in anderen Reaktionen grundlegend von dem 5-Ring-Trithion I, doch berichten wir darüber gesondert.

Nicht nur mit Alkylierungs- sondern auch mit Acylierungsmitteln reagieren Trithione in Gegenwart geeigneter Katalysatoren (wie HClO₄) ausschließlich am nucleophilen Thionschwefel. Lewis-Säuren, wie AlCl₃, sind weniger geeignet, da sie durch die Thiongruppierung unter Komplexbildung blockiert werden. Das Acetylierungsprodukt von I, also IIg, ist sehr zersetzlich und geht bei vorsichtiger Hydrolyse wieder in I über.

Kondensation mit Aldehyden: Wie im Prinzip schon bekannt¹⁵⁾, vermag ein elektrophiler Partner unter Basenkatalyse auch eine aktivierte Methylengruppe eines Trithions anzugreifen.

So entsteht beim Erhitzen des Trimethylen-trithions (I) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wenig Piperidin glatt die Benzalverbindung V, die sich mit Methyljodid in das gut kristallisierende Methojodid VI überführen läßt.

Setzt man statt Benzaldehyd den *p*-Nitro-benzaldehyd ein, bleibt die Reaktion auf der Aldolisationsstufe VII stehen.

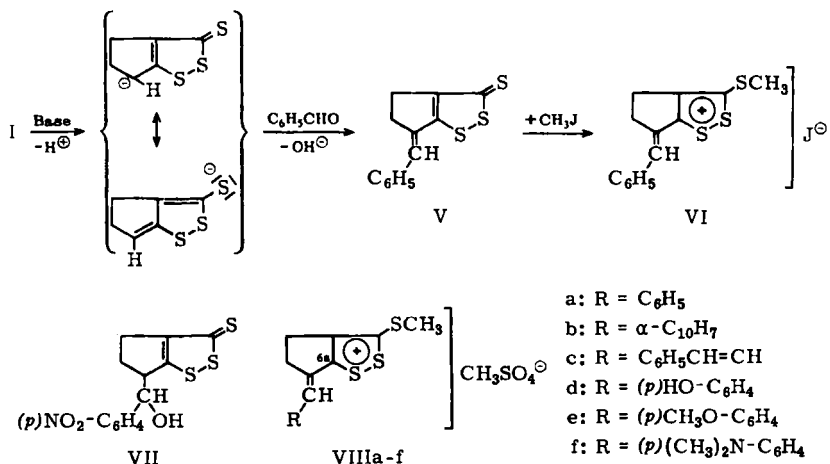
Auch bei der Kondensation mit Aldehyden erwiesen sich die Dithioliumsalses II wesentlich reaktionsfähiger als das Trithion I. Die Aktivität von Dithioliumsalsen

¹²⁾ Vgl. E. H. RODD, Chemistry of Carbon Compounds IVb, S. 1053, Elsevier Publishing Company 1959.

¹³⁾ R. M. ANKER und A. H. COOK, J. chem. Soc. [London] 1946, 117; L. C. KING, F. J. OZOG und J. MOFFAT, J. Amer. chem. Soc. 73, 300 [1951]; A. SZUCHNIK, Roczniki Chem. 30, 73 [1956].

¹⁴⁾ R. MAYER und P. FISCHER, Chem. Ber. 95, 1307 [1962].

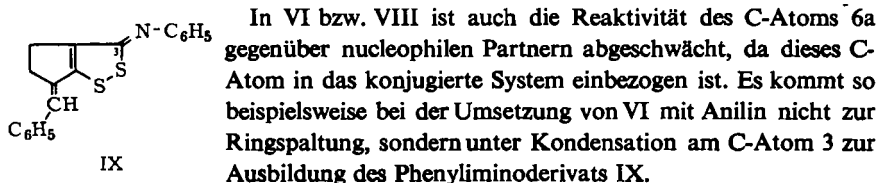
¹⁵⁾ H. QUINIOU und N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim. France 1958, 517; 1960, 47; C. PORTAIL und J. VIALLE, ebenda 1964, 451.



war im Prinzip schon bekannt¹⁶). Auch Pyryliumsalze¹⁷), Thiopyryliumsalze¹⁸) und Tropyliumsalze¹⁹) sind kondensationsfähig. Durch die Alkylierung wird die 6-ständige Methylengruppe (C-6) in I so aktiv, daß sie mit dem Aldehydcarbonyl ohne Basenzusatz kondensiert. Vorteilhaft arbeitet man dabei in Eisessig als Lösungsmittel.

Durch Variation der Aldehydkomponente gelangten wir zu einer Reihe intensiv farbiger cyaninartiger Trithioniumsalze des Typs VIII mit einer Farbpalette von Gelb über Rot bis Blauviolett.

Die Verbindungen VIII sind als vinyloge 6a-Aryl-trithioniumsalze aufzufassen. Da bei ihnen im Gegensatz zu II keine aktive Methylengruppe vorhanden ist, sind sie glatt aus polaren Lösungsmitteln umkristallisierbar, lassen sich mit tertiären Aminen wie Pyridin zu Styryltrithionen des Typs V entmethylieren und zeigen Indikatoreigenschaften, wenn die eingesetzten Aldehyde *o*- oder *p*-ständige Hydroxylgruppen enthalten.



Das von uns aufgefundene und hier nur angedeutete Prinzip der Synthese cyaninartiger Farbstoffe ist variationsfähiger als die bisher bekannten und vergleichbaren (vgl. z. B. I. c.¹¹), da sowohl die Carbonylkomponente als auch die ankondensierte Base in weiten Grenzen variierbar sind.

¹⁶) L. SODER und R. WIZINGER, *Helv. chim. Acta* **42**, 1733 [1959]; D. LEAVER, W. A. H. ROBERTSON und D. M. MCKINNON, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 5104.

¹⁷) Vgl. z. B. R. WIZINGER und K. WAGNER, *Helv. chim. Acta* **34**, 2290 [1951]; J. KELEMEN und R. WIZINGER, ebenda **45**, 1908, 1918 [1962]; N. W. CHRONOW-BORISOW und L. A. CAWRILOWA, *J. allg. Chem. (russ.)* **31**, 2192 [1961]; H. D. KIRNER und R. WIZINGER, *Helv. chim. Acta* **44**, 1766 [1961].

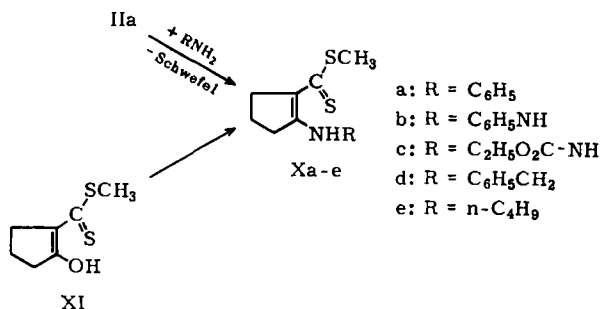
¹⁸) R. WIZINGER und P. ULRICH, *Helv. chim. Acta* **39**, 217 [1956].

¹⁹) H. W. RIEDEL, Dissertat. Univ. Marburg 1961; s. auch K. HAFNER, H. W. RIEDEL und M. DANIELISZ, *Angew. Chem.* **75**, 344 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 215 [1963].

EINWIRKUNG NUCLEOPHILER REAGENZIEN

S-Alkyl-1,2-dithioliums Salze setzen sich leichter als Trithione mit Aminen und anderen nucleophilen Partnern um²⁰⁾, wobei in der Regel unter Abspaltung von Alkylmercaptan eine Kondensation in der 3-Stellung erfolgt²¹⁾. Primäre Amine reagieren dabei zu 1,2-Dithiolon-(3)-imiden^{11, 21)}, sekundäre zu 3-Amino-1,2-dithioliums Salzen^{1, 22)}. Bei verschiedenen Typen (z. B. Benzotrithioniumsalzen) und unter besonderen Bedingungen kommt es auch zum Ersatz eines Ringschwefels durch Stickstoff und zur Ausbildung von Isothiazolen²³⁻²⁴⁾ (vgl. dazu auch die Notiz in l. c.²⁵⁾).

Ganz anders und in bisher unbekannter Weise reagieren die von I abgeleiteten Dithioliums Salze II mit primären Aminen. Hier entstehen unter Addition desamins in 6a-Stellung und unter nachfolgender Ringspaltung und Eliminierung von elementarem Schwefel 2-Amino-cyclopenten-(1)-dithiocarbonsäure-(1)-ester X.



Diese Aufspaltung des Heterocyclus wird offensichtlich durch den am 1,2-Dithiolium-Ring ankondensierten 5-Ring verursacht, da die Salze des Tetramethylen-trithions unter gleichen Bedingungen mit primären Aminen Azomethine ergeben²⁶⁾. Die Struktur der Typen X ist gesichert, da das noch unbekannt, aber von uns in Anlehnung an die Literatur²⁷⁾ synthetisierte XI mit primären Aminen in Eisessig die entsprechenden X ergab. Ferner war das aus XI und n-Butylamin erhaltene Xe mit einem erst kürzlich von uns²⁸⁾ beschrieben und auf anderem Wege erhaltenen 2-Butylamino-cyclopentendithiocarbonsäureester identisch.

Erwähnenswert erscheint uns, daß bei der Umsetzung von II mit aliphatischen primären Aminen nur im Falle des Benzylamins das entsprechende Xd erhältlich war, während mit anderen Aminen, wie z. B. mit n-Butylamin oder auch mit sekundären Aminen, die Reaktionsmischung sofort verharzte.

Die Umsetzung von IIa mit Hydrazinhydrat verlief dagegen glatt, wenn man die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur mehrere Tage stehen ließ. Es bildete sich in

²⁰⁾ Vgl. N. LOZAC'H, Record of chem. Progr. 20, 23 [1959]; C. A. 54, 7521 c [1960].

²¹⁾ U. SCHMIDT, A. LÜTTRINGHAUS und F. HÜBINGER, Liebigs Ann. Chem. 631, 138 [1960].

²²⁾ Y. MOLLIER und N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim. France 1961, 614.

²³⁾ Vgl. E. W. MCCLELLAND und C. E. SALKELD, J. chem. Soc. [London] 1936, 1143 und die dort zitierte Literatur.

²⁴⁾ Vgl. Vortragsreferat 144. Meeting Amer. chem. Soc., Los Angeles, 1963; R. A. OLOFSON, J. M. LANDEBERG und R. O. BERRY, ref. in Chemiker-Ztg. 87, 807 [1963].

²⁵⁾ N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim. France 1963, 954.

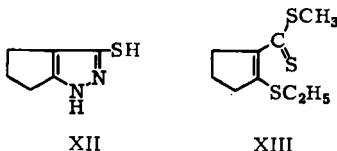
²⁶⁾ Unveröffentlicht.

²⁷⁾ A. THULLIER und J. VIALLE, Bull. Soc. chim. France 1962, 2194.

²⁸⁾ R. MAYER und J. JENTZSCH, J. prakt. Chem. [4] 23, 83 [1964].

diesem Falle das ebenfalls erst kürzlich bekannt gewordene und von uns auf anderem Wege synthetisierte Trimethylenmercaptopyrazol XII²⁸⁾. Die Aktivität des C-Atoms 6a in II gegenüber nucleophilen Partnern läßt sich aber, wie schon oben gezeigt, vermindern, wenn dieses C-Atom durch Kondensation mit einer Carbonylverbindung in ein konjugiertes System einbezogen wird. Die elektrophilste Stelle in VIII ist dann das C-Atom 3.

Wie die Amine reagieren auch Mercaptane als nucleophile Partner mit II. Beispielsweise addiert sich Äthylmercaptan an IIf am C-Atom 6a unter Ringspaltung und Schwefeleliminierung zum 2-Äthylmercapto-cyclopenten-(1)-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (XIII). Auch hier ließ sich die Struktur durch eine unabhängige Synthese aus XI und Äthylmercaptan sichern.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmp. sind unter dem Heitzschmikroskop bestimmt und korrigiert.

4,5-Dihydro-6H-cyclopenta[d]1,2-dithiolthion-(3) (Trimethylen-trithion) (I): In Anlehnung an l. c.³⁾ werden 195 g (1 Mol) des nach S. HÜNIG und W. LENDLE²⁹⁾ in 80-proz. Ausb. dargestellten 1-[Di-n-butylamino]-cyclopentens-(1) in 100 ccm Dioxan gelöst und unter Eiskühlung und Rühren langsam mit einer Lösung von 48 g (1.5 Mol) Schwefel in 165 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Die über Nacht abgeschiedenen Kristalle saugt man ab, wäscht mit Eisessig, dann mit Methanol und kristallisiert aus Eisessig um. Gelbe Nadeln vom Schmp. 122.5°. Ausb. 100 g (58% d. Th., bez. auf Enamin).

$C_6H_6S_3$ (174.1) Ber. C 41.39 H 3.47 S 55.14 Gef. C 41.41 H 3.65 S 55.62

3-Methylmercapto-4,5-trimethylen-1,2-dithioliumjodid (IIa)

a) 3.5 g I werden, in 40 ccm Methyljodid gelöst, bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen. Man saugt ab und wäscht die Kristallmasse mit Chloroform. Ausb. 5.2 g (82% d. Th.). Gelbe Nadeln vom Schmp. 165–169° (Zers.).

b) 3.5 g I werden in 50 ccm Chloroform gelöst, mit 5 ccm Methyljodid versetzt und über Nacht stehengelassen. Es wird abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Ausb. 4.7 g (75% d. Th.). Misch-Schmp. 165–169°.

$C_7H_9S_3J$ (316.3) Ber. C 26.58 H 2.87 J 40.12 S 30.41

Gef. C 26.67 H 2.81 J 40.67 S 30.67

3-Äthylmercapto-4,5-trimethylen-1,2-dithioliumjodid (IIb): Wie vorstehend aus I und überschüss. Äthyljodid. Ausb. 5.2 g (78% d. Th.). Gelbe Nadeln vom Zers.-P. 159–160°.

$C_8H_{11}S_3J$ (330.3) Ber. J 38.42 S 29.12 Gef. J 36.85 S 29.17

3-Allylmercapto-4,5-trimethylen-1,2-dithioliumbromid (IIc): Aus I und Allylbromid in Chloroform, wie bei IIa beschrieben. Ausb. 5.1 g (66% d. Th.). Grauweiße Nadeln vom Zers.-P. 156°.

$C_9H_{11}S_3Br$ (195.3) Ber. Br 27.07 S 32.59 Gef. Br 27.17 S 32.81

²⁹⁾ Chem. Ber. 93, 909 [1960].

3-Phenacylmercapto-4.5-trimethylen-1.2-dithioliumbromid (IId): Analog *IIa* aus *I* und *Phenacylbromid* in Chloroform. Ausb. 5.0 g (67% d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 156° (Zers.).

$C_{14}H_{13}OS_3]Br$ (373.4) Ber. Br 21.39 S 25.75 Gef. Br 21.19 S 25.02

3-Methylmercapto-4.5-trimethylen-1.2-dithioliumbromid (IIe): 3.5 g *I* werden in 50 ccm siedendem Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 5 ccm *Dimethylsulfat* versetzt man in der Kälte mit überschüss. 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* und fällt das Salz mit Äther aus. Ausb. 2.0 g (37% d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 173—175° (Zers.).

$C_7H_9S_3]Br$ (269.3) Ber. Br 29.68 S 35.73 Gef. Br 29.33 S 35.28

3-Methylmercapto-4.5-trimethylen-1.2-dithioliumperchlorat (IIf): Analog *IIe* aus *I* und *Dimethylsulfat* und Fällen des Salzes mittels Äthers nach vorheriger Zugabe von 70-proz. *Perchlorsäure*. Ausb. 5.2 g (92% d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 159—161° (Zers.).

$C_7H_9S_3]ClO_4$ (288.8) Ber. Cl 12.28 S 33.31 Gef. Cl 11.89 S 33.26

3-Acetylmercapto-4.5-trimethylen-1.2-dithioliumperchlorat (IIg): Zu einer Lösung von 3.5 g *I* in 70 ccm *Acetanhydrid* werden unter guter Kühlung 4 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* getropft. Wenig später fällt man durch langsame Ätherzugabe und Reiben das Salz aus. Ausb. 5.5 g (87% d. Th.). Farblose, an der Luft zersetzliche Nadeln vom Schmp. 65° (unsharp).

$C_8H_9OS_3]ClO_4$ (316.8) Ber. S 30.36 Gef. S 30.53

3-Methylmercapto-6-[4'.5'-dihydro-6'H-cyclopenta[d']1'.2'-dithiolylden-(3')]-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiolium-monomethylsulfat (III): 3.5 g *I* werden in 100 ccm siedendem Eisessig mit 5 ccm *Dimethylsulfat* versetzt. Nach erfolgter Methylierung gibt man 0.05 g wasserfreies Natriumacetat zu, erhitzt 8 Stdn. unter Rückfluß und filtriert die heiße Lösung. Beim Erkalten scheiden sich 2.4 g (28% d. Th.) *III* in violetten Nadeln ab. Zers.-P. 270—275° (Eisessig). λ_{max} (Methanol, Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 292 (3.86), 396 (3.64), 586 (4.70).

$C_{13}H_{13}S_5]CH_3SO_4$ (440.7) Ber. S 43.66 Gef. S 43.06

Dimeres Dehydrohalogenierungsprodukt IV von IIa

a) 6.3 g *IIa* werden bei Raumtemperatur mit 50 ccm *Pyridin* übergossen und unter gelegentlichem Schütteln 8 Stdn. stehengelassen. Die tiefrote Lösung rührt man dann in eiskalter konz. Salzsäure ein und saugt nach einiger Zeit ab. Ausb. 1.4 g (22% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Nitromethan rote Kristalle vom Schmp. 152—154°.

b) In eine Mischung von 45 g *Acetanhydrid*, 10 ccm *Pyridin* und 20 ccm Eisessig werden langsam 6.3 g *IIa* eingetragen. Nach 1 Stde. zersetzt man mit Wasser und saugt ab. Ausb. 2.8 g (75% d. Th.). Rote Kristalle vom Schmp. 152—153° (Nitromethan), in allen Eigenschaften mit dem nach a) erhaltenen Produkt übereinstimmend. Misch-Schmp. 152°. λ_{max} (Acetonitril, Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 231 (4.29), 347 (3.98), 420 (4.14).

$C_{14}H_{16}S_6$ (376.6) Ber. C 44.65 H 4.28 S 51.09 Gef. C 44.69 H 4.45 S 50.87

6-Benzyliden-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiothion-(3) (V)

a) Eine Lösung von 3.5 g *I* und 3.0 g *Benzaldehyd* in 200 ccm Äthanol wird mit 5 Tropfen *Piperidin* versetzt und auf dem Wasserbad bis auf etwa 30 ccm eingengt. Den heiß abfiltrierten Rückstand setzt man entweder direkt zu *VI* um oder kristallisiert ihn aus *n*-Butanol bis zur Schmp.-Konstanz um. Rohausb. nahezu quantitativ. Braune Kristalle vom Schmp. 142—144°.

b) 1.0 g *VI* erhitzt man mit 50 ccm *Dioxan* und 5 ccm *Pyridin* 8 Stdn. unter Rückfluß, filtriert nach dem Abkühlen und engt i. Vak. ein. Ausb. 0.15 g (23% d. Th.). Aus Nitro-

methan und n-Butanol braune Kristalle vom Schmp. 142–144°. Identisch mit dem nach a) erhaltenen V. Misch-Schmp. 142–144°.

$C_{13}H_{10}S_3$ (262.2) Ber. C 59.54 H 3.85 S 36.61 Gef. C 59.49 H 3.86 S 35.83

3-Methylmercapto-6-benzyliden-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithioliumjodid (VI)

a) Das rohe V wird in 50 ccm Chloroform aufgenommen, mit 10 ccm *Methyljodid* versetzt und über Nacht stehengelassen. Ausb. 5.5 g (68% d. Th.). Rostbraune Nadeln vom Schmp. 159–161° (Zers.) (Eisessig).

b) Durch Zugabe von *Kalliumjodid* zu einer gesättigten wäbr. Lösung von 0.10 g VIIIa. Ausb. etwa 0.03 g, Schmp. 160–161° (Eisessig). Identisch mit dem nach a) erhaltenen VI.

$C_{14}H_{13}S_3J$ (404.4) Ber. S 23.79 Gef. S 23.68

6-[α -Hydroxy-p-nitro-benzyl]-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiolthion-(3) (VII): Analog der Benzalverbindung V aus I und *p-Nitro-benzaldehyd* in Äthanol in Gegenwart von etwas Piperidin. Ausb. 3.5 g (57% d. Th.). Aus Toluol gelbe Kristalle vom Schmp. 182°.

$C_{13}H_{11}NO_3S_3$ (325.4) Ber. C 48.01 H 3.41 N 4.31 S 29.52
Gef. C 48.24 H 3.61 N 4.36 S 30.02

3-Methylmercapto-6-benzyliden-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiolium-monomethylsulfat (VIIIa): 3.5 g I, 3.0 g *Benzaldehyd* und 5 ccm *Dimethylsulfat* werden in 100 ccm Eisessig 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheiden sich braune Nadeln ab. Ausb. 2.4 g (31% d. Th.). Aus Eisessig braungelbe Nadeln vom Zers.-P. 252° (unscharf). λ_{max} (Methanol, in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 254 (3.99) und 442 (4.60).

$C_{14}H_{13}S_3]CH_3SO_4$ (388.5) Ber. S 33.02 Gef. S 32.95

3-Methylmercapto-6-[α -naphthylmetylen]-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiolium-monomethylsulfat (VIIIb): Wie vorstehend aus I und *α -Naphthaldehyd*. Ausb. 2.7 g (31% d. Th.). Aus Eisessig braune Nadeln vom Schmp. 180–183° (Zers.). λ_{max} (Methanol, in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 394 (4.03) und 467 (4.17).

$C_{18}H_{15}S_3]CH_3SO_4$ (438.6) Ber. S 29.26 Gef. S 29.65

3-Methylmercapto-6-cinnamyliden-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiolium-monomethylsulfat (VIIIc): Analog VIIIa aus I und *Zimtaldehyd*. Ausb. 6.1 g (74% d. Th.). Purpurrote Nadeln vom Zers.-P. 204–210° (Eisessig). λ_{max} (Methanol, in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 258 (3.71), 302 (3.69), 413 (4.17), 488 (4.21).

$C_{16}H_{15}S_3]CH_3SO_4$ (414.6) Ber. S 30.97 Gef. S 30.74

3-Methylmercapto-6-[4-hydroxy-benzyliden]-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiolium-monomethylsulfat (VIIId): Wie vorstehend aus I und *4-Hydroxy-benzaldehyd*. Ausb. 6.9 g (96% d. Th.). Purpurrote Nadeln vom Zers.-P. 250–255° (Eisessig). λ_{max} (Methanol, in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 257 (3.87), 380 (3.94), 495 (4.63).

$C_{14}H_{13}OS_3]CH_3SO_4$ (404.5) Ber. S 31.71 Gef. S 31.60

3-Methylmercapto-6-[4-methoxy-benzyliden]-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiolium-monomethylsulfat (VIIIe): Wie bei VIIIa beschrieben aus I und *Anisaldehyd*. Ausb. 6.2 g (74% d. Th.). Aus Eisessig rote Nadeln vom Zers.-P. 230–235°. λ_{max} (Methanol, in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 257 (3.85), 286 (3.74), 378 (3.85), 486 (4.55).

$C_{15}H_{15}OS_3]CH_3SO_4$ (418.6) Ber. S 30.66 Gef. S 30.95

3-Methylmercapto-6-[4-dimethylamino-benzyliden]-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiolium-monomethylsulfat (VIIIf): Analog VIIIa aus I und *4-Dimethylamino-benzaldehyd*. Ausb.

4.2 g (49% d. Th.). Grüne Nadeln vom Zers.-P. 330° (Eisessig). λ_{\max} (Methanol, in μ und $\log \epsilon$): 261 (3.70), 323 (3.68), 387 (3.87), 611 (4.64).

$C_{16}H_{18}NS_3$]CH₃SO₄ (431.5) Ber. S 29.72 Gef. S 29.08

6-Benzyliden-4.5-dihydro-6H-cyclopenta[d]1.2-dithiolon-(3)-phenylimid (IX): 0.81 g *VI* werden mit 0.50 g *Anilin* in 20 ccm Methanol zum Sieden erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit verd. Salzsäure kristallisiert das Rohprodukt aus. Ausb. 0.62 g (97% d. Th.). Gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 176–178° (n-Butanol). λ_{\max} (Äthanol, in μ und $\log \epsilon$): 336 (4.47).

$C_{19}H_{15}NS_2$ (321.3) Ber. N 4.36 S 19.92 Gef. N 4.72 S 20.41

2-Anilino-cyclopenten-(1)-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (Xa)

a) 3.2 g *IIa* werden mit 2.5 g *Anilin* und 50 ccm Methanol bis zur klaren Lösung schwach erwärmt. Es wird dann mit Eisessig neutralisiert, abgekühlt und der ausgefallene Schwefel abfiltriert. Nach Zugabe von Wasser kristallisiert *Xa* aus. Ausb. 1.5 g (64% d. Th.). Gelbe Nadeln vom Schmp. 63–65° (Äthanol).

b) Eine Lösung von 3.5 g *XI* in 70 ccm Eisessig wird mit überschüss. *Anilin* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser fallen 3.8 g (80% d. Th.) *Xa* aus. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 64–65°, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

$C_{13}H_{15}NS_2$ (249.3) Ber. C 62.64 H 6.07 N 5.62 S 25.68

Gef. C 62.08 H 6.15 N 5.51 S 27.09

2-Phenylhydrazino-cyclopenten-(1)-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (Xb): Wie vorstehend aus *IIa* mit *Phenylhydrazin* in Methanol. Ausb. 0.8 g (33% d. Th.). Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 139°.

$C_{13}H_{16}N_2S_2$ (264.3) Ber. N 10.60 S 24.22 Gef. N 9.90 S 24.86

2-Äthoxycarbonylhydrazino-cyclopenten-(1)-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (Xc): Wie oben aus *IIa* und *Hydrazinmonocarbonsäure-äthylester* in Methanol. Ausb. 1.1 g (42% d. Th.). Aus Dioxan gelbe Nadeln vom Schmp. 110–111°.

$C_{10}H_{16}N_2O_2S_2$ (260.3) Ber. C 46.15 H 6.20 N 10.77 S 24.59

Gef. C 46.12 H 6.36 N 10.75 S 24.98

2-Benzylamino-cyclopenten-(1)-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (Xd)

a) 3.20 g *IIa* werden mit 20 ccm Essigester übergossen und unter Rühren tropfenweise mit einer genau abgemessenen Lösung von 1.00 g *Benzylamin* in 5 ccm Methanol versetzt. Nach 10 Min. säuert man mit Eisessig an und filtriert. Das eingeeengte Filtrat wird dann an Al₂O₃ (Akt.-St. I) chromatographiert. Nach Eindunsten des Eluats (Essigester) verbleibt ein rotbrauner harziger Rückstand, aus dem durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol 0.05 g gelbe Nadeln vom Schmp. 82–84° gewonnen werden.

b) Wie bei *Xa* nach Methode b) beschrieben, aus *XI* und *Benzylamin* in Eisessig. Ausb. 3.5 g (67% d. Th.). In allen Eigenschaften und nach Misch-Schmp. mit dem vorstehenden *Xd* identisch.

$C_{14}H_{17}NS_2$ (263.3) Ber. C 63.86 H 6.51 N 5.32 S 24.31

Gef. C 63.45 H 6.68 N 5.70 S 24.22

2-n-Butylamino-cyclopenten-(1)-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (Xe): Wie vorstehend aus *XI* und *n-Butylamin* in Eisessig. Ausb. 3.1 g (70% d. Th.). Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 54–56°, mit authent. Material²⁸⁾ übereinstimmend.

2-Hydroxy-cyclopenten-(1)-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (XI): Zu einer nach l. c.²⁷⁾ bereiteten Lösung des *Dinatriumsalzes des 2-Dimercaptomethylen-cyclopentanons-(1)* in Toluol wird unter Rühren und Kühlen 1 Äquiv. *Dimethylsulfat* getropft. Anschließend zer-

setzt man mit Wasser und trennt die organische Phase ab. Aus der auf 0° gekühlten wäßr. Lösung fällt *XI* nach Zugabe von verd. Schwefelsäure aus. Ausb. 18–20% d. Th. Gelbe Kristalle vom Schmp. 39° (Methanol).

$C_7H_{10}OS_2$ (174.2) Ber. C 48.27 H 5.79 S 36.75 Gef. C 48.30 H 5.77 S 36.22

3-Mercapto-4.5-trimethylen-pyrazol (XII): 3.2 g *IIa* und 5 ccm *Hydrazinhydrat* werden mit 50 ccm Methanol versetzt und mehrere Tage bei Raumtemperatur stehengelassen, bis die Lösung blaßgelb geworden ist. Man filtriert dann vom Ungelösten ab und säuert an. Ausb. 0.9 g (65% d. Th.). Aus wäßr. Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 222–225° (Zers.), die in allen Eigenschaften mit authent. *XII*²⁸ übereinstimmen.

2-Äthylmercapto-cyclopenten-(1)-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (XIII)

a) 2.9 g *IIf* werden in eine Lösung von 2.0 g *Äthylmercaptan*, 100 ccm absol. Äther und 5 ccm Triäthylamin eingetragen. Unter gelegentlichem Schütteln läßt man dann 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, dekantiert und dunstet die Lösung an der Luft ein. Das verbleibende Kristallgemisch aus *XIII* und elementarem Schwefel wird mehrmals aus Methanol/Äther bis zur Schmp.-Konstanz umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (19% d. Th.). Leuchtend rote Nadeln vom Schmp. 86–88°.

b) Eine Lösung von 3.5 g *XI* in 100 ccm Methanol wird mit überschüss. *Äthylmercaptan* und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure 15 Min. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit etwas Wasser verdünnt. Ausb. 3.9 g (92% d. Th.), identisch mit dem nach a) erhaltenen *XIII*. Misch-Schmp. 86–88°.

$C_9H_{14}S_3$ (218.4) Ber. C 49.49 H 6.47 S 44.05 Gef. C 49.12 H 7.51 S 43.98